Umsetzungen von Aldehyden mit Diarylketon-dinatrium-verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
KARL BUCHHOLZ
aus Potsdam

1939

Buchdruckerei Albert Becht, Tübingen, Hirschgasse 16

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen.

Dekan: Prof. Dr. E. Hennig

Berichterstatter: Prof. Dr. Schlenk

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juni 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.

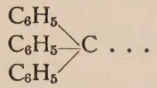
Herrn Professor Dr. Schlenk

möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die gewährte Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

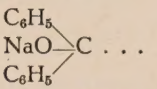
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549601_0015

Die zwei ersten Typen von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff, die man kennen gelernt hat, sind die Triarylmethyle, repräsentiert durch Triphenylmethyl als einfachsten Vertreter, und die Metallketyle, deren einfachstes das Benzophenonnatrium ist.



(Triphenylmethyl)



(Benzophenonnatrium)

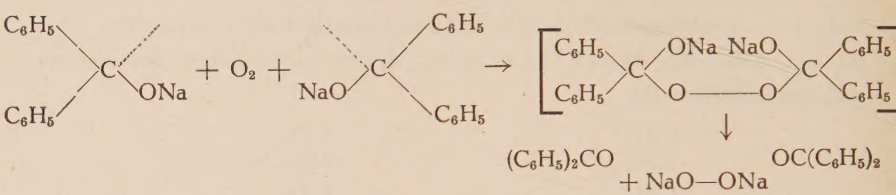
Die Gegenüberstellung der beiden Formeln läßt im Bau der zwei Verbindungen Verwandtschaft erkennen: man kommt zur Formel des Benzophenonnatriums, wenn man in der Formel des Triphenylmethyls eine Phenylgruppe durch eine Natroxylgruppe (ONa) ersetzt.

Ist das Aufsuchen dieser Beziehung zwischen den beiden Substanzen lediglich „Formelchemie", oder besteht auch in der chemischen Natur der zwei Objekte einige Verwandtschaft?

Den chemischen Charakter beider Verbindungen beherrscht vor allem das Bestreben nach Absättigung der vierten Valenz ihres neutralen Kohlenstoffatoms. Wenn auch im Endergebnis der dadurch veranlaßten Stabilisierungsreaktionen in manchen Fällen wesentliche Unterschiede bestehen, so sind die primären Vorgänge doch in der Regel analog. Hierzu einige erläuternde Beispiele:

Am meisten auffallend am chemischen Verhalten beider Verbindungen ist die Unbeständigkeit gegen molekularen Sauerstoff. Triphenylmethyl wird durch ihn sofort in sein Superoxyd, $(C_6H_5)_3C.O—O.C(C_6H_5)_3$, übergeführt. Aus Benzophenonnatrium entsteht bei Berührung mit Sauerstoff in ganz rascher Reaktion Benzophenon und Natriumperoxyd. Beide Reaktionsläufe scheinen prinzipiell verschieden zu sein und sind es in Wirklichkeit doch nicht; denn die genannten Reaktionsprodukte des Benzophenonnatriums, die experimentell greifbar sind, entstehen wahrscheinlich nicht primär. Wohl sind Natriumalkoholate ganz allgemein gegen Sauerstoff etwas empfindlich. Die Augenblicksreaktion, die sich

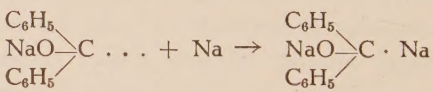
beim Benzophenonnatrium vollzieht, ist aber ein Vorgang ganz anderer Art, nämlich primär nach allem Anschein eine Addition von Sauerstoff an die freie Kohlenstoffvalenz — eine Parallelreaktion zur Bildung von Triphenylmethylsuperoxyd — und erst sekundär die Bildung von Keton und Natriumperoxyd:



Eine der am meisten überraschenden Eigenschaften des Triphenylmethyls ist seine Fähigkeit, in Berührung mit Natriumamalgam den vierwertigen Zustand des Zentralatoms durch Binden von einem Atom Natrium herzustellen:

$$(C_6H_5)_3C \quad . . + Na \rightarrow (C_6H_5)_3C \cdot Na$$

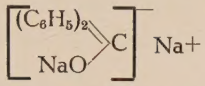
Auch in dieser für organische Verbindungen recht ungewöhnlichen Additionsreaktion hat das Triphenylmethyl im Benzophenonnatrium ein Analogon; denn auch das Ketonderivat vermag in Berührung mit metallischem Natrium recht leicht ein Atom des Metalles an sich zu reißen und in eine alkaliorganische Verbindung überzugehen:



Dem Triphenylmethylnatrium und auch diesem Benzophenondinatrium liegt eine farblose Wasserstoffverbindung zugrunde, Triphenylmethan bzw. Benzhydrylnatrium. Die beiden alkaliorganischen Verbindungen dagegen sind intensiv farbig, obwohl nicht etwa die natriumorganischen Verbindungen insgesamt farbig sind (farblos ist z. B. Aethylnatrium). Die Ursache des Farbzustandes bei unseren beiden Verbindungen ist die gleiche, nämlich ein ionogener Bindungszustand zwischen dem Alkalimetall und dem Zentralkohlenstoffatom, also eine Art „Halochromie“ im Sinne A. von Baeyers, mit dem Besonderen, daß hier der organische

Rest anionbildend, bei Baeyers halochromen Salzen, z. B. Triphenylmethylperchlorat, kationbildend ist:

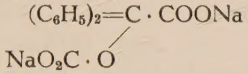
$$[(C_6H_5)_3C]^-Na^+ \qquad [(C_6H_5)_3C]^+ OClO_3^-$$



Im chemischen Verhalten steht Triphenylmethylnatrium den Grignardschen Magnesiumverbindungen nahe. Einwirkung von Kohlendioxyd erzeugt triphenylessigsaures Natrium:

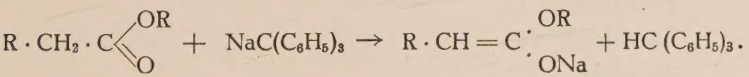
$$(C_6H_5)_3CNa + CO_2 \rightarrow (C_6H_5)_3C \cdot COONa .$$

Auch hier ergibt sich Analogie zu Benzophenondinatrium, das durch Kohlendioxyd zur Verbindung

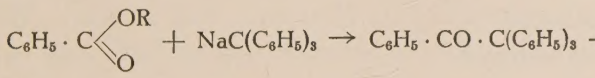


wird. Dieser Kohlensäurehalbester der Benzilsäure liefert dann bei Einwirkung einer Mineralsäure glatt Benzilsäure:

In einem Punkt unterscheidet sich Triphenylmethylnatrium typisch von Grignard-Verbindungen: Es geht nur mit solchen Reaktionskomponenten Kondensationen ein, bei denen die Konstitution die Bildung einer Enolform unmöglich macht. Anderenfalls erfolgt nicht Kondensation, sondern Austausch des Natriums gegen Wasserstoff, also Bildung von Triphenylmethan; z. B.:



Benzoesäureester liefert dagegen erwartungsgemäß β-Benzpinakolin:



Wird die Lösung von Triphenylmethylnatrium mit Benzophenon versetzt, so gibt in einer Gleichgewichtsreaktion die Natriumverbindung ihr Natrium an das Keton ab, und die gebildete Lösung enthält dann nebeneinander die zwei freien Radikale Triphenylmethyl und Benzophenonnatrium:

$$(C_6H_5)_3CNa + (C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_2C \cdot ONa + (C_6H_5)_3C \ldots$$

In weitgehender Analogie hierzu steht das Verhalten von Benzophenondinatrium. Mit enolisierbaren Säureestern zusammengebracht, liefert es sofort die Natriumenolate und wird selbst zum Ketyl (und darüber hinaus zu Benzophenon).

An Benzophenon gibt es gleich dem Triphenylmethylnatrium Metall ab; es wird dabei zu Benzophenonnatrium:

$$(C_6H_5)_2C(ONa)Na + (C_6H_5)_2CO \rightarrow 2\,(C_6H_5)_2C\langle ONa$$

Augenfällig wird diese Abwanderung von Natrium in dem sofort erfolgenden Farbumschlag: die violette Lösungsfarbe der Dinatriumverbindung geht über in das tiefe Blau der Mononatriumverbindung. Kohlenstoffkondensation findet hier also ebensowenig statt als bei der Umsetzung des Triphenylmethylnatriums mit Benzophenon.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war, festzustellen, ob bzw. in welcher Weise sich Aldehyde mit den Dinatriumverbindungen der Diarylketone umsetzen. Auch bei diesen Versuchen sind manche Parallelen zutage getreten zwischen Reaktionen von Aldehyden mit Benzophenondinatrium einerseits, Triphenylmethylnatrium andererseits.

Als aliphatische Aldehyde brachte ich zur Anwendung:

Formaldehyd
Acetaldehyd
Acrolein
Glyoxal.

Aromatische Aldehyde, die ich zu Reaktionsobjekten machte, waren

Benzaldehyd
m-Tolylaldehyd

Salicylaldehyd-methyläther
Zimtaldehyd
Furfurol.

Zweite Reaktionskomponente war in allen diesen Fällen Benzophenondinatrium. Außerdem untersuchte ich auch das Verhalten von

β-Naphtaldehyd gegen Phenyl-biphenyl-ketondinatrium und von Benzaldehyd gegen Fluorenondinatrium.

Die Hauptergebnisse dieser Versuche werden im folgenden kurz geschildert. Ueber die Einzelheiten ist im Versuchsteil dieser Abhandlung berichtet.

Formaldehyd kam in seiner polymeren Form als „Trioxymethylen" zur Verwendung. Er reagierte deshalb, in ätherische Lösung von Benzophenondinatrium eingetragen, nur langsam, nämlich wohl nur in dem Maße, als nach dem Schema

$$(CH_2O)_3 \rightarrow 3\ CH_2O$$

in der ätherischen Flüssigkeit monomerer Aldehyd gebildet wurde. Als Reaktionsprodukt konnte eine farblose, kristallisierende Verbindung isoliert werden, die durch ihren Schmelzpunkt (122°), ihre Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als 1,1-Diphenylglykol erkannt wurde. Der Reaktionsverlauf zwischen Benzophenondinatrium und dem monomeren Aldehyd war also:

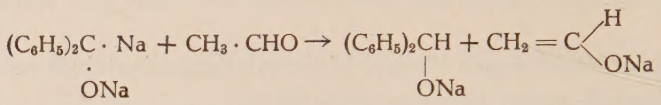
$$(C_6H_5)_2C\cdot Na + OCH_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C(ONa)-CH_2(ONa) \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(OH)-CH_2(OH)$$

Dieser Reaktionsgang ist sinngemäß gleich demjenigen, welchen Schlenk und Ochs bei der Umsetzung von Triphenylmethylnatrium mit Formaldehyd beobachtet haben:

$$(C_6H_5)_3CNa + OCH_2 \rightarrow (C_6H_5)_3C-CH_2(ONa) \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_3C-CH_2(OH).$$

Acetaldehyd. Da der Bau des Acetaldehyds mit der Möglichkeit des Auftretens dieses Aldehydes in einer Enolform, $CH_2 = CH(OH)$, rechnen läßt, und da in allen ähnlichen Fällen die Umsetzung mit Triphenylmethylnatrium nicht zu einem Konden-

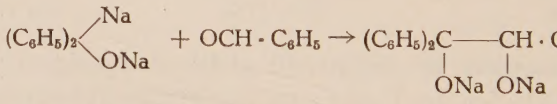
sationsprodukt, sondern nur zu einem Austausch seines Natriumatoms gegen Wasserstoff geführt hat, war es nicht überraschend, daß Acetaldehyd auch mit Benzophenondinatrium keine Kondensationsreaktion, sondern nur eine Austauschreaktion eingeht:



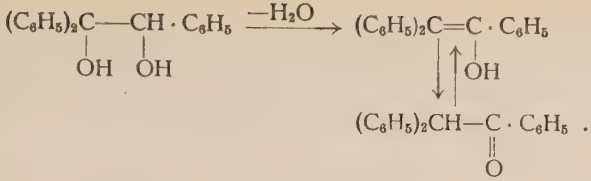
War der angestrebte Kondensationsvorgang beim Acetaldehyd wegen dessen intramolekularen Umlagerung unmöglich, so bildete bei der Verwendung von Acrolein und auch von Glyoxal als Reaktionskomponenten eine unerwartet schnell verlaufende intermolekulare Umgruppierung ein absolutes Reaktionshindernis. Zu ätherischer Lösung von Benzophenondinatrium hinzugesetzt, ging nämlich Acrolein augenblicklich in sein Polymerisationsprodukt „Disacryl" über; und ebenso bildete Glyoxal sofort das sogenannte „Paraglyoxal". Beide Polymerisate traten dann auch bei wochenlangem Schütteln mit Benzophenondinatrium in Aether nicht in Reaktion.

Viel glatter als die bisher genannten Versuche verliefen solche, bei welchen aromatische, nicht enolisierbare Aldehyde auf Benzophenondinatrium (in einigen Fällen auch auf andere Dinatriumverbindungen von Diarylketonen) zur Einwirkung gebracht wurden.

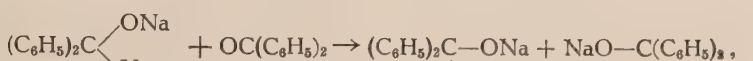
Zwischen Benzaldehyd und Benzophenondinatrium trat folgende Kondensation ein:



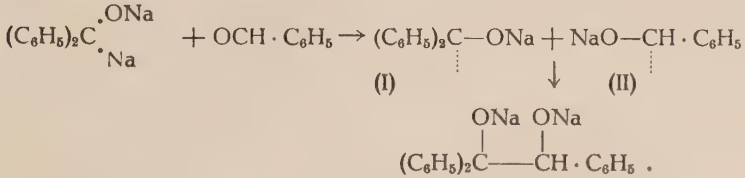
Beim Behandeln mit Wasser und verdünnter Säure entstand aus diesen Glykolat das freie Triphenyl-äthylenglykol $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH)C_6H_5$. Das von mir erhaltene Produkt stimmte in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dieser bereits bekannten Substanz überein. Zur völlig sicheren Identifizierung führte ich die für Triphenylglykol sehr charakteristische Wasserabspaltung durch, eine Reaktion, welche in glattem Ablauf Triphenylvinylalkohol und das mit ihm im Gleichgewichtszustand befindliche Diphenylacetophenon ergibt:



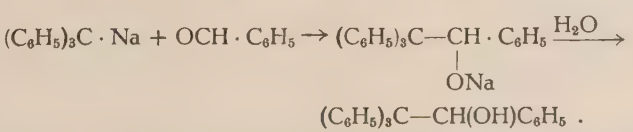
Da Benzophenondinatrium eines seiner Natriumatome sehr leicht abgibt und dadurch zum freien Ketylradikal wird, z. B. bei Zusatz von Benzophenon,



legte die Umsetzung mit Benzaldehyd den Gedanken nahe, daß auch hier die erste Reaktionsstufe die Bildung freier Radikale sein wird:

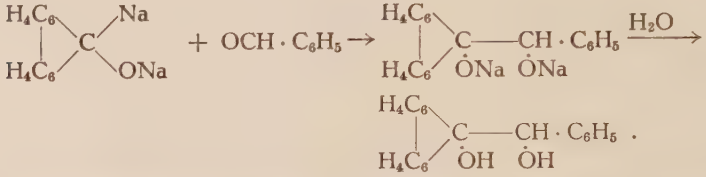


Der wirkliche Gang der Reaktion führt indessen nicht über freie Radikale; denn in diesem Falle wäre zu erwarten, daß außer der Vereinigung von (I) mit (II) als konkurrierende Reaktion auch Addition von (I) an (I) und von (II) an (II) stattfindet, daß also neben Triphenylglykol auch Tetraphenyl- und Diphenylglykol gebildet wird. Bei keinem Versuch konnte ich von den beiden letztgenannten Substanzen auch nur Spuren auffinden. Die Aehnlichkeit des Verhaltens von Triphenylmethylnatrium und Benzophenondinatrium besteht auch bei der Umsetzung beider Verbindungen mit Benzaldehyd; denn aus Triphenylmethylnatrium und Benzaldehyd wird durch Additionsreaktion Tetraphenyläthanol gebildet:

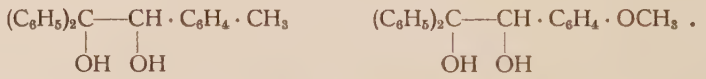


Der glatte Verlauf, den die Umsetzung zwischen Benzophen-

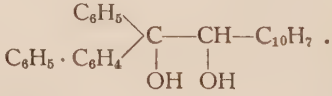
ondinatrium und Benzaldehyd nahm, veranlaßte mich zu einem Versuch, an Stelle des Benzophenonderivates Fluorenon-dinatrium mit Benzaldehyd zu kondensieren. Das Resultat entsprach der Erwartung. Ich erhielt in guter Ausbeute Biphenylenphenyl-äthylenglykol:



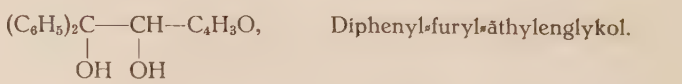
Nichts prinzipiell neues in bezug auf solche Kondensation brachten meine Ansätze, bei denen ich Benzophenon mit m-Toluylaldehyd und mit Salicylaldehyd-methyläther vereinigte. Im erstgenannten Fall resultierte Diphenyl-[m-tolyl]-äthylenglykol, im anderen Fall Diphenyl-o-anisyl-äthylenglykol:



Zur Bildung eines dreifach arylierten Aethylenglykols führte mich auch die Umsetzung von Phenylbiphenyl-ketondinatrium mit β-Naphtaldehyd. Es entstand in diesem Falle Phenyl-biphenyl-[β-naphtyl-]äthylenglykol:



In seiner Natur den aromatischen Aldehyden verwandt erwies sich Furfurol, indem es sich in analoger Weise wie diese mit Benzophenondinatrium zu einem substituierten Aethylenglykol kondensieren ließ:



Unerwartete Schwierigkeiten, dafür aber um so interessantere Resultate ergaben sich bei der Untersuchung des Verhaltens von

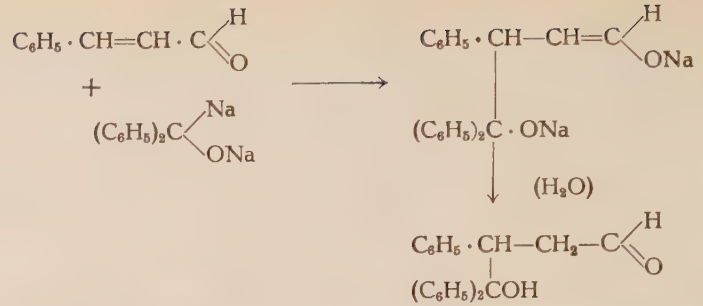
Zimtaldehyd gegen Benzophenondinatrium. Nach den Erfahrungen, die im vorausgehenden geschildert sind, war in diesem Falle mit der Bildung von Diphenyl-styryl-äthylenglykol, $(C_6H_5)_2\,C(OH)\cdot CH(OH)\,CH=CH:C_6H_5$, zu rechnen:

$$(C_6H_5)_2\,CNa(ONa) + OCH\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5 \rightarrow$$

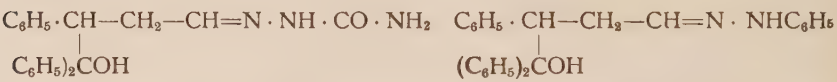
$$(C_6H_5)_2C(ONa)\text{—}CH(ONa)\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(OH)\text{—}CH(OH)\cdot CH{=}CH\cdot C_6H_5$$

Als Reaktionsprodukt konnte ich eine Substanz isolieren, die zwar in der prozentualen Zusammensetzung (Elementaranalyse), nicht aber im chemischen Verhalten dem formulierten Glykol entsprach. Die erste und bereits entscheidende Unstimmigkeit trat bei der Untersuchung des Verhaltens der Verbindung gegen Bleitetraacetat zutage. Hätte mein Untersuchungsobjekt die vermutete Struktur eines substituierten Aethylenglykols besessen, so hätte es unter den gebotenen Versuchsbedingungen (s. Versuchsteil) durch Bleitetraacetat zweifellos zwischen den benachbarten hydroxyltragenden Kohlenstoffatomen eine oxydative Spaltung erlitten. Die Wirkung des Oxydationsmittels blieb jedoch vollständig aus. Somit war meine Substanz eine Verbindung von ganz anderer Art als die im vorausgehenden beschriebenen Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Benzophenondinatrium.

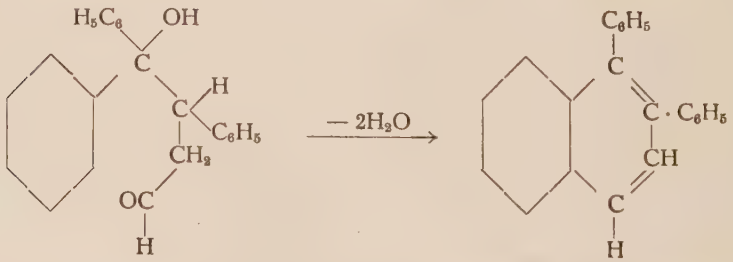
Von den anderen von mir verwendeten Aldehyden unterscheidet sich der Zimtaldehyd in seiner Struktur insofern, als er in α-Stellung zur Carbonylgruppe eine C,C-Doppelbindung, somit ein System konjugierter Doppelbindungen enthält. Von Verbindungen mit solchen Systemen ist bekannt, daß sie zu Additionsreaktionen in 1,4-Stellung neigen. In meinem Falle war allerdings eine 1,4-Addition deshalb unwahrscheinlich, weil Organomagnesiumverbindungen nach allen bisherigen Erfahrungen mit Zimtaldehyd nur an der C, O-Doppelbindung, nicht aber in 1,4-Stellung addiert werden. Das chemische Verhalten meiner Verbindung erwies indessen eindeutig, daß ihre Bildung durch 1,4-Addition an den Zimtaldehyd erfolgt war:



An Stelle des erwarteten Aethylenglykolderivates entstand aus Zimtaldehyd und Benzophenondinatrium also 4-Oxy-4,4-diphenyl-3-phenyl-butyraldehyd. Die Aldehydnatur meiner Substanz ergab sich vor allem aus dem Verhalten gegen Semicarbazid und gegen Phenylhydrazin; denn diese spezifischen Carbonylreagentien führten meine Substanz in ein Semicarbazon bzw. Phenylhydrazon über:



Die interessanteste Verwandlung des Oxy-triphenyl-butyr-aldehydes beobachtete ich, als ich die Substanz, in Eisessig gelöst, kurze Zeit der Einwirkung von Chlorwasserstoff aussetzte. Bei dieser Behandlung erfolgte unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser intramolekularer Ringschluß, nämlich Bildung des bisher unbekannten 1,2-Diphenylnaphtalins:



Die Einheitlichkeit des von mir isolierten Reaktionsproduktes ergab sich daraus, daß die Substanz ein gut kristallisierendes Pikrat lieferte, dessen Spaltung (mittels Natronlauge) den Kohlenwasserstoff unverändert zurückerhalten ließ.

Obgleich Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Kohlenwasserstoffes für das Vorliegen von Diphenylnaphtalin sprachen und außerdem die Konstitution des Ausgangsmaterials nur den oben formulierten Reaktionsgang plausibel erscheinen ließ, schien es mir doch erwünscht, die Richtigkeit meiner Deutung der Konstitution der Verbindung auch aus dem chemischen Verhalten der Substanz zu erkennen.

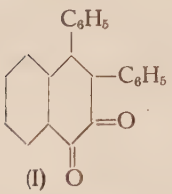
Der übliche Gang bei Konstitutionsbestimmungen von substituierten Naphtalinen besteht darin, daß man die betreffenden Substanzen oxydativ aufspaltet; die dabei erhältlichen Spaltstücke — substituierte Phtalsäuren oder auch o-Benzoylbenzoesäuren — lassen dann in der Regel einen Rückschluß auf den Bau des Ausgangsmaterials ziehen.

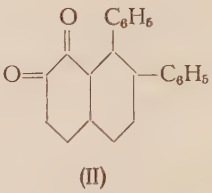
Solcher normalen oxydativen Aufspaltung war mein Kohlenwasserstoff unzugänglich; denn er wurde weder in saurem noch in alkalischem Medium von Kaliumpermanganat angegriffen und blieb auch bei längerem Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure unverändert. Wohl aber oxydierte ihn Chromsäure, gelöst in Eisessig; ein durchsichtiger Abbau des Kohlenwasserstoffs erfolgte aber hierbei nicht. Immerhin konnte ich, wenn auch nur mit geringen Ausbeuten, ein charakteristisches Oxydationsprodukt isolieren. Es kristallisierte in schönen roten Nadeln und erwies sich durch das Ergebnis von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als ein Diphenylnaphtochinon, $C_{22}H_{14}O_2$. Der Chinoncharakter gab sich dadurch zu erkennen, daß die Verbindung aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod ausschied.

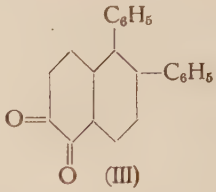
Oxydationen von Naphtalinen zu Naphtochinonen mittels Chromsäure sind nichts prinzipiell neues. So läßt sich aus Naphtalin selbst auf diesem Weg α-Naphtochinon, aus 2-Phenylnaphtalin 2-Phenyl-1,4-naphtochinon erhalten. Die erste Entscheidung, welche bei meinem Chinon zu treffen war, galt der Frage, ob ein α- oder ein β-Naphtochinon vorliegt. Sie wurde zugunsten der β-Chinonstruktur entschieden; denn beim Erwärmen der Substanz mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung trat Kondensation zu einem Phenazinderivat ein:

$$C_{22}H_{14}O_2 + (H_2N)_2C_6H_4 \xrightarrow{-2\,H_2O} C_{22}H_{14}\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \; .$$

Vom 1,2-Diphenylnaphtalin können sich drei verschiedene β-Naphtochinone ableiten:

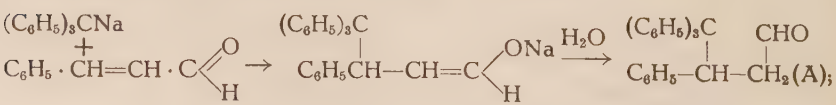

(I)

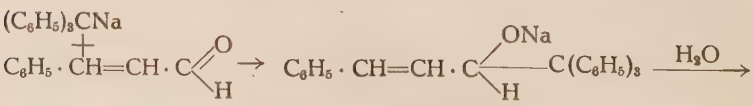

(II)


(III)

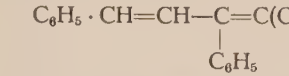
Eine bestimmte Entscheidung darüber, welche von diesen drei Formeln dem von mir beobachteten 1,2-Diphenylnaphtochinon entspricht, kann ich nicht treffen. Es erscheint mir aber am wahrscheinlichsten, daß Formel (I) die Konstitution meiner Verbindung wiedergibt. Zwei Gründe sprechen hierfür: es ist anzunehmen, daß die Methingruppen der Stellen 3 und 4 zu Reaktionen angeregt sind, da zu ihnen eine Phenylgruppe als Ringsubstituent in o- bzw. p-Stellung steht. Ferner wäre, falls der nicht phenylierte Ring zum Chinonring würde, nicht verständlich, daß die Oxydation des 1,2-Diphenylnaphtochinon ein β-Naphtochinon liefert; denn Naphtalin und 2-Phenylnaphtalin ergeben bei ihrer Oxydation mit Chromsäure α-Naphtochinone.

Die Ungleichartigkeit im Reaktionsverlauf zwischen Zimtaldehyd und Benzophenondinatrium (Eintritt von 1,4-Addition) und zwischen Zimtaldehyd und Organomagnesiumverbindungen (Eintritt von 1,2-Addition) machte es wünschenswert, festzustellen, wie sich Zimtaldehyd gegen Triphenylmethylnatrium verhalten würde, also gegen diejenige Substanz, die mit Benzophenondinatrium im chemischen Verhalten größte Aehnlichkeit besitzt. 1,4-Addition läßt hier die Bildung von γ, γ, γ, β-Tetraphenylbutyraldehyd (A), 1,2-Addition die Bildung von Triphenylmethyl-styryl-carbinol (B) erwarten:

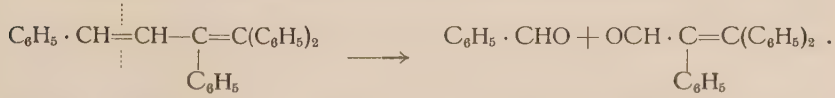

(A);


(B).

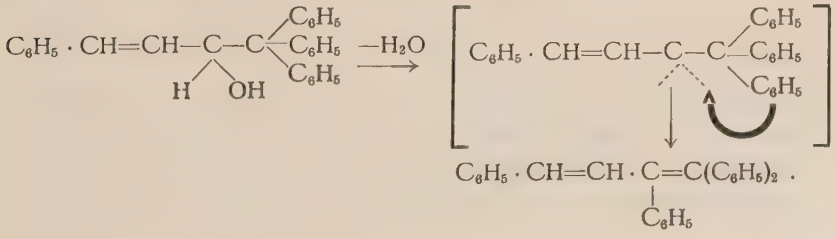
Ich führte die Kondensation durch und kam zu einer Verbindung, welche in ihrer durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung ermittelten Formel $C_{28}H_{24}O$ den isomeren Verbindungen (A) und (B) entsprach. Die Entscheidung darüber, ob (A) oder (B) vorlag, ergab sich aus folgenden Feststellungen: beim Behandeln der Substanz mit heißer Eisessig-Chlorwasserstofflösung entstand unter Wasserabspaltung ein Kohlenwasserstoff, der nach dem Ergebnis der Elementaranalyse und nach seinem Schmelzpunkt identisch zu sein schien mit dem bereits von H. Staudinger beschriebenen, aber auf ganz anderem Weg dargestellten 1,1,2,4-Tetraphenylbutadien.



Um in bezug auf die Identität meines Kohlenwasserstoffs mit diesem phenylierten Butadien ganz sicher zu sein, führte ich mit meinem Kohlenwasserstoff einen Abbau mittels Natriumchromat in Eisessig durch, wie ihn Staudinger mit dem von ihm erhaltenen Objekt vorgenommen hat. Als Spaltstücke beobachtete ich ebenso wie Staudinger Benzaldehyd und Triphenylacrolein:



Die Konstitution meines Kohlenwasserstoffes war damit eindeutig festgestellt. Die Aufklärung dieser Konstitution ermöglichte nun ohne weiteres die Beantwortung der Frage, ob meine Verbindung $C_{28}H_{24}O$ identisch war mit (A) oder mit (B); denn es ist klar, daß Verbindung (A) unter keinen Umständen in 1,1,2,4-Tetraphenylbutadien übergehen kann, daß sich hingegen solche Verwandlung sehr wohl bei Verbindung (B) vollziehen kann, nämlich als eine Art von Retropinakolinumlagerung:



Endergebnis dieses Abschnittes meiner Untersuchungen ist somit, daß sich Triphenylmethylnatrium an Zimtaldehyd — im Gegensatz zum Benzophenondinatrium — in 1,2-Stellung am konjugierten System, d. h. also nur an die Aldehydgruppe anlagert.

Anhang.

Einiges über Ketylbildung aus Diarylketonen und Magnesium.

M. Gomberg und W. E. Bachmann haben in einer ausführlichen Abhandlung (J. Am. Chem. Soc. 49 [1927] 236) darüber berichtet, daß durch geeignete Einwirkung von Magnesium und Jod auf Diarylketone (in Aether) Verbindungen entstehen, deren Hydrolyse mit vorzüglichen Ausbeuten Pinakone liefert. Sie nahmen an, daß das zunächst aus Magnesium und Jod gebildete Magnesiumjodid mit überschüssigem Magnesium in Gleichgewichtszustand

$$MgJ_2 + Mg \rightleftharpoons 2\ MgJ$$

trete, und daß das Wirksame die (hypothetische) Verbindung MgJ sei:

$$(C_6H_5)_2CO + MgJ \rightarrow (C_6H_5)_2C(OMgJ)$$

$$2(C_6H_5)_2C(OMgJ) \rightarrow (C_6H_5)_2C(O\cdot MgJ)-C(O\cdot MgJ)(C_6H_5)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$(C_6H_5)_2C(OH)-C(OH)(C_6H_5)_2 .$$

In dieser ersten Abhandlung haben die genannten Autoren mit Nachdruck betont, daß — im Gegensatz zu einer (früheren) kurzen Bemerkung von W. Schlenk und A. Thal (Ber. 46 [1913] 2847) — Magnesiumamalgam mit Benzophenon in Aether durchaus nicht

reagiere. Sie widerriefen kurz darauf (J. Am. Chem. Soc. 49 [1927] 2666) ihre Behauptung, aber in einer merkwürdig eingeschränkten Form. Sie erklärten nämlich, es versage das durch Erhitzen von Magnesium mit Quecksilber dargestellte Amalgam. In verschiedenen Fällen habe aber das Magnesium reagiert, wenn es einfach in Mischung mit Quecksilber zur Verwendung kam. Die Veröffentlichung endet mit dem Satz: „Wir sind zur Zeit nicht in der Lage, die Unterschiede in den erhaltenen Resultaten zu erklären."

Da Gomberg und Bachmann in den letzten zehn Jahren auf diesen Gegenstand nicht zurückgekommen sind, habe ich einschlägige Versuche angestellt und berichte über dieselben, da sie vollkommen glatt verlaufen sind.

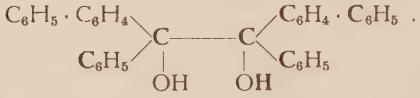
Bringt man in ein Gefäß, wie es nach Schlenk zur Darstellung von Metallketylen dient, 100 g reines Quecksilber, fügt hierzu 0,5 g Magnesiumspäne, verdrängt die Luft dann mit Stickstoff und erwärmt das Metallgemisch mit einem Sparbrenner auf etwa 80°, so sieht man sehr bald, wie sich das Magnesium mit dem Quecksilber legiert. Die Vereinigung erfolgt unter merklicher Wärmeabgabe; doch steigt die Temperatur kaum über 100°. Durch kurzes Schütteln des Gemisches entsteht ein fast ganz homogenes, halbflüssiges Magnesiumamalgam.

Ich ließ nach dieser Bereitung das Amalgam unter Stickstoff erkalten, setzte dann 5 g Benzophenon und 70 ccm trockenen Aether hinzu, schmolz das Gemisch ein und brachte es auf die Schüttelmaschine. Schon nach wenigen Minuten machte sich die Bildung des Magnesiumketyls von Benzophenon durch tiefblaue Färbung der Flüssigkeit bemerkbar; es war ein Blau vom gleichen Farbton, wie ihn Benzophenonnatrium und Benzophenonkalium in ätherischer Lösung zeigen. Nach eintägigem Schütteln wurde das Reaktionsgemisch unter Stickstoff mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die blaue Farbe sofort verschwand. Der im Quecksilber noch vorhandene kleine Ueberschuß von Magnesium veranlaßte lebhafte Wasserstoffentwicklung. Der Inhalt der Röhre wurde dann in einen Scheidetrichter gebracht, mit noch 50 ccm Aether versetzt und durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nach ihrer Abtrennung mit Natriumsulfat getrocknet, worauf der Aether abdestilliert wurde. Es hinterblieb — wie bei Combergs

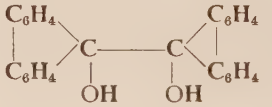
Versuchen mit Magnesium und Jod — nahezu reines Benzpinakon in fast quantitativer Ausbeute.

Der Versuch wurde mehrfach wiederholt, auch mit einprozentigem Magnesiumamalgam. Das Ergebnis war in allen Fällen das gleiche, positive.

Bei einem Versuch kam an Stelle von Benzophenon Phenylbiphenylketon zur Verwendung. In diesem Falle nahm die ätherische Lösung intensiv grüne Farbe an. Die Magnesiumketyle besitzen also offenbar allgemein die gleiche Farbe wie die Alkalimetallketyle; denn das Additionsprodukt von Kalium an Phenyl-biphenyl-keton zeigt in seiner ätherischen Lösung genau dieselbe grüne Farbe, wie sie bei der Magnesiumverbindung zu beobachten ist. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der für das Benzophenonmagnesium geschilderten Weise ergab, wie zu erwarten, p,p'-Diphenylbenzpinakon.



Ebenso verlief eine analog angesetzter Versuch mit Fluorenon, der zum Pinakon



führte.

Weshalb Comberg mit Magnesiumamalgam Mißerfolge hatte, während meine Versuche ausnahmslos gelangen, kann ich nicht beurteilen. Für am wahrscheinlichsten halte ich es, daß die Versager bei Comberg auf unzulänglichen Sauerstoffausschluß bei der Bereitung des Amalgams oder bei der Umsetzung des Ketons zurückzuführen sind.

Versuchsteil.

Darstellung der Diarylketondinatrium-verbindungen.

Die Herstellung dieser Verbindungen geschah in Stickstoffröhren, indem eine Lösung des Diarylketons in absolutem Aether mit gepulvertem Natrium so lange geschüttelt wurde, bis das Reaktionsgemisch die Farbe des betreffenden Diarylketondinatriums zeigte. Das war im allgemeinen nach zwei bis drei Tagen der Fall. Die in den nachfolgenden Versuchen verwendeten Benzophenondinatriumröhren enthielten 5 g Benzophenon und 3 g Natrium. Als Apparatur dienten für alle diejenigen Versuche, die unter Stickstoff auszuführen waren, Gefäße und Vorrichtungen, wie sie von Schlenk und seinen Mitarbeitern bei der Bearbeitung luftempfindlicher Substanzen verwendet worden sind. Eine besonders instruktive Beschreibung dieser Arbeitsmethodik findet sich im Handbuch von J. Houben, Bd. IV, S. 960 ff.

Vorbehandlung der Aldehyde:

Die leicht oxydablen Aldehyde Benzaldehyd, Zimtaldehyd usw. wurden vor den Umsetzungen im Stickstoffstrom destilliert. Den Paraformaldehyd und den β-Naphtaldehyd trocknete ich durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum.

Paraformaldehyd und Benzophenondinatrium.

Ich brachte 3 g Trioxymethylen zu einer unter Stickstoff befindlichen ätherischen Lösung von Benzophenondinatrium und schmolz die Röhre unter Stickstoff wieder zu. Sodann kam die Röhre auf die Schüttelmaschine, bis sich der anfänglich purpurrote Inhalt gelbgrün gefärbt hatte. Die Aufarbeitung des Röhreninhaltes geschah in der Weise, daß ich das Reaktionsgemisch vorsichtig vom überschüssigen Natrium abdekantierte. Die letzten mit übergegangenen Natriumreste zerstörte ich durch Zufügen von Eisstückchen. Hierauf schüttelte ich die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure durch. Die ätherische Schicht wurde im Scheidetrichter abgetrennt und mit Wasser bis zur Neutralreaktion gewaschen. Nachdem ich die Lösung über wasserfreiem Natrium-

sulfat getrocknet hatte, destillierte ich den Aether ab. Dabei blieb ein braunes Oel als Rückstand, das nach einiger Zeit Kristallnädelchen abschied. Die Ausbeuten an Rohsubstanz schwankten bei den einzelnen Versuchen und betrugen 0,8—1,5 g. Die Nadeln sind leicht löslich in Benzol und können durch Ligroin wieder ausgefällt werden. Sehr leicht lösen auch Alkohol, Aether und Chloroform. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die Substanz bei 122°.

22,45 mg Subst.: 64,48 mg CO_2, 13,01 mg H_2O.
$C_{14}H_{14}O_2$ Ber. C 78,5 H 6,54.
Gef. C 78,35 H 6,48.
Molekulargewichtsbestimmung in Campher:
0,0126 g Subst.: 0,1169 g Campher, Depression 21,7°.
$C_{14}H_{14}O_2$ Ber. 214 Gef. 199.

Obwohl die Analyse, die Molekulargewichtsbestimmung und der Schmelzpunkt bei meiner Substanz keinen Zweifel darüber bestehen ließ, daß as.-Diphenyläthylenglykol vorlag, führte ich auch eine Spaltung dieses Glykols mittels Bleitetraacetat aus, vor allem um mich mit dieser praktisch wichtigen Abbaumethode, die mir weiterhin große Dienste leistete, vertraut zu machen. 219,8 mg Glykol wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 785 mg Bleitetraacetat versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach Zusatz einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid und Natriumacetat wurde das vom überschüssigen Bleitetraacetat ausgeschiedene Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung titriert. Verbrauch: 8,5 ccm n/10 Thiosulfat. Dies entspricht einem Ueberschuß von 356,3 mg Bleitetraacetat. 219,8 mg Glykol benötigten demnach zur Spaltung 428,7 mg Bleitetraacetat. Theoretisch erforderliche Menge: 430,3 mg Bleitetraacetat.

Glyoxal und Benzophenondinatrium.

Das monomere Glyoxal, durch Destillation eines Gemisches von technischem Paraglyoxal mit Phosphorpentoxyd hergestellt, wurde gasförmig in die Benzophenondinatriumröhre eingeleitet und auch in ätherischer Lösung angewendet. Die Zersetzung des Röhreninhaltes mit Wasser und Schwefelsäure lieferte Benzhydrol. Das zugesetzte Glyoxal blieb abgeschieden als Paraglyoxal in der

wäßrigen Schicht des zersetzten Röhreninhaltes. Zu seiner Identifizierung wurde es scharf getrocknet, mit Phosphorpentoxyd vermischt und erhitzt. Beim Einleiten des abdestillierenden gelben Gases in eine essigsaure Phenylhydrazinlösung fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte die gelbe Verbindung den Schmelzpunkt des Glyoxal-phenylhydrazons (167,5°).

Acrolein und Benzophenondinatrium.

Eine eisgekühlte Benzophenondinatriumröhre wurde langsam mit einer ätherischen Lösung von Acrolein versetzt, wobei bald Gelbfärbung des Röhreninhaltes eintrat. Ein Teil des Acroleins polymerisierte sich sofort an den Gefäßwänden, während die größte Menge des Aldehydes beim Aufarbeiten des Röhreninhaltes als Disacryl gefunden wurde, das weder in Wasser noch in Aether löslich ist. Aus dem ätherischen Teil hinterblieb nach dem Abdestillieren des Aethers ein gelbes Oel, das nach einigem Stehen 4 g Benzhydrol abschied.

Acetaldehyd und Benzophenondinatrium.

Der Acetaldehyd, durch Destillation von Paraldehyd dargestellt, wurde in absolutem Aether aufgenommen. Von dieser ätherischen Lösung fügte ich zum Benzophenondinatrium so viel, daß gerade Gelbfärbung eintrat. Beim Aufarbeiten isolierte ich aus dem ätherischen Teil 3,5—4,5 g Benzhydrol als normales Zersetzungsprodukt der natriumorganischen Verbindung.

Benzaldehyd und Benzophenondinatrium.

4 g Benzaldehyd, in 15 ccm absolutem Aether gelöst, fügte ich portionsweise zur Benzophenondinatriumlösung, dargestellt aus 5 g Benzophenon. Die anfänglich rotviolette Farbe der metallorganischen Verbindung schlug in die blaue des Metallketyls um. Nach Zusatz der gesamten Aldehydlösung nahm der Röhreninhalt dunkelrote Färbung an, wobei ein Niederschlag ausfiel. Der Röhreninhalt wurde nach dem Abdekantieren vom Natrium mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei ging die rote Farbe der ätherischen Schicht in hellgelb über. Den ätherischen Teil ent-

säuerte ich, trocknete ihn über Natriumsulfat und destillierte von ihm den Aether ab. Es hinterblieb eine weiße Kristallmasse, die durch Anreiben mit wenig Methylalkohol von Verunreinigung befreit wurde. Die Ausbeute betrug ungefähr 4 g. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol und Aethylalkohol schmolz die Substanz bei 167,5°.

20,55 mg Subst.: 62,40 mg CO_2, 11,30 mg H_2O.
$C_{20}H_{18}O_2$ Ber. C 82,70 H 6,25.
Gef. C 82,81 H 6,15.

Schmelzpunkt und Analyse ließen erkennen, daß 1,1,2-Triphenyl-äthylenglykol vorlag. Die Umwandlung dieser Verbindung in Diphenylacetophenon geschah in folgender Weise:

In die Lösung von 1 g Triphenyl-äthylenglykol in 30 ccm Eisessig wurde bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet, worauf die Flüssigkeit 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt wurde. Nach dem Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser fiel ein weißer kristalliner Niederschlag aus. Ich kristallisierte ihn zweimal aus Alkohol um und erhielt 700 mg Diphenylacetophenon in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 136,5°.

40,20 mg Subst.: 129,64 mg CO_2, 20,95 mg H_2O.
$C_{20}H_{16}O$ Ber. C 88,24 H 5,88.
Gef. C 87,98 H 5,83.

Benzaldehyd und Fluorenondinatrium.

Die Umsetzung des Fluorenondinatriums mit Benzaldehyd geschah in der gleichen Weise wie beim Benzophenondinatrium. Das dunkelgrüne Fluorenondinatrium verfärbte sich beim Zusetzen des Benzaldehydes über blau nach tiefrot. Nach dem üblichen Aufarbeiten des Röhreninhaltes hinterblieb aus der ätherischen Schicht eine weiße Kristallmasse, die nach aufeinanderfolgendem Umkristallisieren aus Aethylalkohol und Eisessig bei 161,5° schmolz. Ausbeute 3,5 g.

21,25 mg Subst.: 64,71 mg CO_2, 10,84 mg H_2O.
$C_{20}H_{16}O_2$ Ber. C 83,33 H 5,56.
Gef. C 83,05 H 5,70.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher:
0,0114 g Subst., 0,1255 g Campher, Depression 12,2°.
$C_{20}H_{16}O_2$ Ber. 288 Gef. 299.

m-Toluylaldehyd und Benzophenondinatrium.

Zum Benzophenondinatrium, dargestellt aus 5 g Benzophenon, wurde eine Lösung von 4 g m-Toluylaldehyd in 10 ccm Aether gegeben. Dabei nahm der Röhreninhalt eine tiefrote Farbe an. Arbeitet man in der üblichen Weise auf, so erhält man aus dem ätherischen Teil 4,5 g eines rein weißen Rohproduktes, das sich aus Aethylalkohol umkristallisieren läßt. Schmelzpunkt 148,2°.

4,323 mg Subst.: 13,123 mg CO_2, 2,507 mg H_2O.

$C_{21}H_{20}O_2$ Ber. C 82,89 H 6,58.
Gef. C 82,78 H 6,49.

Salicylaldehyd-methyläther und Benzophenondinatrium.

Benzophenondinatrium, aus 5 g Benzophenon bereitet, wurde mit einer Lösung von 4 g Salicylaldehyd-methyläther in 20 ccm Aether versetzt. Nach kräftigem Schütteln nahm der Röhreninhalt langsam rotbraune Farbe an. Aus dem ätherischen Teil ließen sich 5,5 g Rohprodukt isolieren, die durch Umkristallisation aus Alkohol gereinigt wurden. Schmelzpunkt 134°.

4,298 mg Subst.: 12,398 mg CO_2, 2,372 mg H_2O.

$C_{21}H_{20}O_3$ Ber. C 78,76 H 6,25.
Gef. C 78,65 H 6,18.

Furfurol und Benzophenondinatrium.

3 g Furfurol, in 15 ccm absolutem Aether gelöst, wurden portionsweise zur Lösung von Benzophenondinatrium (aus 5 g Benzophenon hergestellt) hinzugegeben. Der Röhreninhalt färbte sich beim Umschütteln tief rot und wurde schließlich graugelb. Den vom Natrium abdekantierten Röhreninhalt arbeitete ich in der üblichen Weise auf. Das aus dem ätherischen Teil hinterbleibende zähe, dunkelbraune Oel kristallisierte langsam beim Einstellen in Eis. Nachdem ich die Substanz mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben hatte, wurde abgesaugt und auf der Nutsche mit viel kaltem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Das Rohprodukt (3,5 g) war dann nur noch schwach braun gefärbt. Mehrfaches Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform unter Zusatz von Tierkohle ergab farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 117,5°.

16,04 mg Subst.: 45,51 mg CO_2, 8,1 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}O_3$ Ber. C 77,15 H 5,71.
Gef. C 77,30 H 5,57.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher:

0,0118 g Subst., 0,1625 g Campher, Depression 11,3°.

Ber. 280. Gef. 257.

Um die Richtigkeit der von mir angenommenen Konstitutionsformel zu erhärten, führte ich eine oxydative Spaltung mittels Bleitetraacetat durch:

223,2 mg Glykol wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 785 mg Bleitetraacetat versetzt. Nach 24stündigem Stehen fügte ich eine wäßrige Kaliumjodidlösung zum Reaktionsgemisch. Das vom überschüssigen Bleitetraacetat ausgeschiedene Jod wurde mit Natriumthiosulfat titriert. Verbrauch: 10,71 ccm n/10 Thiosulfat. Dies entspricht einem Ueberschuß von 448,7 mg Bleitetraacetat. 223,2 mg Glykol benötigten demnach zur Spaltung 336,3 mg Bleitetraacetat. Theoretisch erforderliche Menge: 334,0 mg Bleitetraacetat.

β-Naphtaldehyd und Phenyl-diphenylketon-dinatrium.

Ich fügte eine Lösung von 3 g β-Naphtaldehyd in 20 ccm absolutem Aether unter Umschütteln zu einer solchen von Phenyldiphenylketondinatrium (dargestellt aus 4 g des Ketons). Hierbei bildete sich ein flockiger Niederschlag im weinrot gefärbten Aether. Die Aufarbeitung des Röhreninhaltes erfolgte in der üblichen Weise. Das braune Oel, das nach dem Verjagen des Aethers zurückblieb, kristallisierte leicht beim Anreiben mit wenig Methylalkohol. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2,4 g. Ich kristallisierte aus viel Aethylalkohol um und erhielt so rein weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 242,5°.

4,260 mg Subst.: 13,510 mg CO_2, 2,124 mg H_2O.

$C_{30}H_{24}O_2$ Ber. C 86,34 H 5,76.
Gef. C 86,51 H 5,58.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher:

0,0156 g Subst., 0,1140 g Campher, Depression 13,8°.

Ber. 416. Gef. 398.

Die Spaltung des Phenyl-biphenyl-[β-naphtyl]-äthylen-glykols ergab folgendes Resultat:

387,8 mg Glykol, in 30 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 785 mg Bleitetraacetat versetzt. Nach 24stündigem Stehen erfolgte der Zusatz von Kaliumjodidlösung. Zur Titration des ausgeschiedenen Jodes waren 9,52 ccm n/10 Thiosulfat nötig. Dies entspricht einem Ueberschuß von 398,9 mg Bleitetraacetat. 387,8 mg Glykol verbrauchten demnach zur Spaltung 386,1 mg Bleitetraacetat. Theoretisch erforderliche Menge: 390,6 mg Bleitetraacetat.

Zimtaldehyd und Benzophenondinatrium.

Darstellung des 4-Oxy-4-diphenyl-3-phenyl-butyraldehydes:

Ich ließ eine Lösung von 5 g Zimtaldehyd in 15 ccm absolutem Aether zur eisgekühlten Lösung von Benzophenondinatrium zutropfen. An der Einfallsstelle der Tropfen trat vorübergehend eine rotbraune Färbung auf, die beim Umschütteln der Röhre wieder verschwand. Nach Zusatz des gesamten Aldehydes war die anfänglich blaue Farbe des Röhreninhaltes in gelb umgeschlagen. Das Reaktionsgemisch arbeitete ich wie bei den vorausgehend beschriebenen Versuchen auf, destillierte aber diesmal nicht den gesamten Aether ab, sondern engte nur stark ein. Wurde der Aether völlig verdampft, so blieb nämlich ein zähes, dunkelrotes Oel zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht und auch nicht im Hochvakuum destilliert werden konnte. Die eingeengte ätherische gelbe Lösung schied beim Einstellen in Eis Kristalle ab, die ich auf der Nutsche mit eisgekühltem Aether vom anhaftenden gelben Oel befreite. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug bis 2,5 g. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol schmolzen die farblosen Kristalle bei 155°.

5,018 mg Subst.: 15,320 mg CO_2, 2,900 mg H_2O.
$C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,5 H 6,33.
Gef. C 83,28 H 6,47.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher:
0,0116 g Subst., 0,1677 g Campher, Depression 8,4°.
Ber. 316. Gef. 332.

Der Versuch einer Bleitetraacetatspaltung des Reaktionsproduktes aus Zimtaldehyd und Benzophenondinatrium verlief folgendermaßen:

214,1 mg Subst. wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 785 mg Bleitetraacetat versetzt. Unter der Annahme, daß die Substanz ein Diphenyl-styryl-äthylenglykol ist, würden die 214,1 mg zu ihrer Spaltung 284 mg Bleitetraacetat benötigen. Als ich zum Reaktionsgemisch Kaliumjodidlösung fügte und das ausgeschiedene Jod titrierte, wurden 18,60 ccm n/10 Thiosulfat verbraucht. Das entsprach einem Ueberschuß von 779,3 mg Bleitetraacetat. Die anfangs zugesetzte Menge Bleitetraacetat wär demnach erhalten geblieben, und eine Spaltung war nicht erfolgt.

Darstellung des Semicarbazons des Oxy-triphenyl-butyraldehydes:

500 mg Aldehyd wurden in heißem Alkohl gelöst. Dazu fügte ich alkoholische Semicarbazidlösung. Nach mehrstündigem Stehen fiel langsam ein weißer flockiger Niederschlag aus, dessen Abscheidung durch Zugabe von Wasser vervollständigt wurde. Ich erhielt so 490 mg eines Rohproduktes, welches durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden konnte. Schmelzpunkt der farblosen Kristalle 191°.

3,787 mg Subst.: 10,25 mg CO_2, 2,075 mg H_2O.

$C_{23}H_{23}O_2N_3$ Ber. C 73,90 H 6,16.

Gef. C 73,81 H 6,13.

0,0617 g Subst.: 6,18 ccm N, 18°, 720 mm.

Ber. N 11,26. Gef. N 11,13.

Darstellung des Phenylhydrazons des Oxy-triphenyl-butyraldehydes:

Eine Lösung von 500 mg Aldehyd in heißem Eisessig wurde mit einer 50%igen essigsauren Phenylhydrazinlösung versetzt. Ich kochte ganz kurz auf und ließ die Flüssigkeit dann mehrere Stunden stehen. Allmählich bildete sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag. Er wurde abgesaugt und auf der Nutsche mit 20%igem Methylalkohol gewaschen. Beim Versuch, das Phenylhydrazon aus Alkohol umzukristallisieren, trat Verschmierung und Zersetzung ein. Schmelzpunkt des ausgewaschenen Produktes: gegen 116° (unter Zersetzung).

0,0961 g Subst.: 5,80 ccm N, 20°, 724 mm.
$C_{28}H_{26}ON_2$ Ber. N 6,8. Gef. N 6,7.

Darstellung von 1,2-Diphenyl-naphtalin:

In 20 ccm heißem Eisessig löste ich 500 mg Oxy-triphenyl-butyraldehyd und leitete bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Dann goß ich die Eisessiglösung in Wasser und extrahierte den hierbei ausfallenden Niederschlag mit Aether. Die ätherische Lösung wurde entsäuert, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb ein rotgelbes Oel zurück, welches beim Anreiben mit Methylalkohol erstarrte. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt ich farblose Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 109°. Ausbeute: 300 mg.

5,212 mg Subst.: 17,975 mg CO_2, 2,650 mg H_2O.
$C_{22}H_{16}$ Ber. C 94,28 H 5,72.
Gef. C 94,06 H 5,69.
Molekulargewichtsbestimmung in Campher:
0,0146 g Subst.: 0,1296 g Campher, Depression 17,6°.
Ber. 280. Gef. 257.

Pikrat des 1,2-Diphenyl-naphtalins:

1,2-Diphenyl-naphtalin bildete mit Pikrinsäure in absolutem Alkohol ein rotgelbes Pikrat, das sich aus Alkohol umkristallisieren ließ. Schmelzpunkt 142,5° (unter Zersetzung).

0,1483 g Subst.: 11,0 ccm N, 19,5°, 720 mm.
$C_{22}H_{16} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ Ber. N 8,25 Gef. N 8,23.

Die Reinigung des Diphenylnaphtalins gelang leicht über dieses Pikrat. Nach dem Zerlegen des Pikrates mit verdünnter Natronlauge und nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt ich ein Diphenylnaphtalin, das bei 110° schmolz.

Darstellung des Chinons aus 1,2-Diphenyl-naphtalin.

Zu einer Lösung von 200 mg Diphenylnaphtalin in 10 ccm Eisessig fügte ich 150 mg Chromsäureanhydrid in 2 ccm Wasser. Nach mehrstündigem Stehen erhitzte ich zwei Stunden auf dem Wasserbad. Die Eisessiglösung wurde mit Wasser verdünnt und

mit Aether extrahiert. Zur Trennung der neutralen und sauren Oxydationsprodukte wurde der orangerot gefärbte Aether mit Sodalösung durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wusch ich dann mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und destillierte den Aether ab. Es hinterblieb ein rotes Oel, das beim Anreiben mit Methylalkohol erstarrte. Die rote Kristallmasse (50 mg) kristallisierte ich aus Methylalkohol um und erhielt dabei lange rote Nadeln vom Schmelzpunkt 194°. Beim Kochen mit angesäuerter Kaliumjodidlösung schieden diese Nadeln Jod aus der Lösung aus.

2,208 mg Subst.: 6,850 mg CO_2, 0,830 mg H_2O.

$C_{22}H_{14}O_2$ Ber. C 85,15 H 4,51.
Gef. C 84,61 H 4,26.

Den soda-alkalischen Teil, der die sauren Oxydationsprodukte enthielt, säuerte ich an; den gebildeten weißen Niederschlag ätherte ich aus. Nach dem Aufarbeiten dieses ätherischen Teiles blieb in geringer Menge ein Oel zurück, aus dem ungefähr 10 mg Benzoesäure heraussublimiert werden konnten. Der nicht sublimierende Anteil ließ sich nicht zur Kristallisation bringen. Er gab eine positive Fluoresceinprobe.

Kondensationsprodukt aus Diphenylnaphtochinon und o-Phenylendiamin:

20 mg o-Phenylendiamin in 3 ccm 50%iger Essigsäure gelöst, wurden einer Lösung von 40 mg Diphenylnaphtochinon in heißem Eisessig zugesetzt. Beim Abkühlen fiel ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der auf der Nutsche mit Wasser und Alkohol behandelt wurde. Die Reinigung des Rohproduktes (50 mg) erfolgte durch Umkristallisation aus Eisessig oder vorteilhafter durch Destillation. Die gelben Kristalle schmolzen gegen 278° und waren in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser in gelb umschlug.

2,401 mg Subst.: 0,151 ccm N, 23,5°, 742 mm.
Ber. N 7,33. Gef. N 7,07.

Zimtaldehyd und Triphenylmethylnatrium.

Darstellung des Triphenylmethyl-styryl-carbinols:

4 g Zimtaldehyd in 20 ccm absolutem Aether wurden zu einer Triphenylmethylnatriumlösung, hergestellt aus 5 g Triphenylchlormethan, gegeben. Die rote Farbe der natriumorganischen Verbindung schlug hierbei in gelb um. Nach Zusatz von Wasser säuerte ich den Röhreninhalt mit verdünnter Schwefelsäure an. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, entsäuert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Aus der stark eingeengten ätherischen Lösung schied sich alsbald eine Kristallmasse ab, die aus Eisessig, Essigester oder Alkohol umkristallisiert wurde. Die farblosen Prismen schmolzen bei 144,5°.

4,734 mg Subst.: 15,465 mg CO_2, 2,630 mg H_2O.

$C_{28}H_{24}O$ Ber. C 89,36 H 6,28.

Gef. C 89,11 H 6,22.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher:

0,0088 g Subst.; 0,0975 g Campher, Depression 10,2°.

Ber. 376. Gef. 354.

Darstellung des 1,1,2,4-Tetraphenyl-butadiens:

In eine Lösung von 500 mg Triphenyl-styryl-carbinol in 20 ccm heißem Eisessig wurde kurze Zeit Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann goß ich die Eisessiglösung in Wasser ein und ätherte den ausgefallenen weißen Niederschlag aus. Nach dem Entsäuern und Trocknen dampfte ich den Aether ab und erhielt ein gelbes Oel, welches beim Anreiben mit Alkohol erstarrte. Dieser Rückstand (414 mg) wurde aus Alkohol oder Aceton umkristallisiert, wodurch farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 149° entstanden.

4,276 mg Subst.: 14,720 mg CO_2, 2,218 mg H_2O.

$C_{28}H_{22}$ Ber. C 93,85 H 6,15.

Gef. C 93,89 H 6,08.

Oxydation des Tetraphenyl-butadiens:

0,26 g Tetraphenyl-butadien, 0,3 g Natriumbichromat und 15 ccm Eisessig wurden eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann goß ich diese Eisessiglösung in Wasser ein und extrahierte

den Niederschlag mit Aether. Nach dem Entsäuern, Trocknen und Verdampfen des Aethers hinterblieb ein deutlich nach Benzaldehyd riechendes Oel, welches beim Anreiben mit Alkohol bald erstarrte. Diese Kristalle (0,123 g) wurden abgesaugt, auf der Nutsche mit wenig Methylalkohol nachgewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 176,8°.

4,285 mg Subst.: 13,934 mg CO_2, 2,137 mg H_2O.

$C_{21}H_{16}O$ Ber. C 88,74 H 5,63.
Gef. C 88,67 H 5,58.

Lebenslauf

Ich, Karl Buchholz, bin am 20. September 1912 in Potsdam als Sohn des Gastwirtes Karl Buchholz geboren. Vom Frühjahr 1922 bis Frühjahr 1931 besuchte ich die Oberrealschule und Deutsche Oberschule in Potsdam. Dort legte ich im März 1931 die Reifeprüfung ab. Vom Sommersemester 1931 bis Wintersemester 1936 studierte ich an der Universität Berlin Chemie und bestand dort das erste und zweite Verbandsexamen. Im April 1936 wurde ich an der Universität Tübingen immatrikuliert, wo ich bis zum November 1937 unter Leitung von Herrn Professor Dr. Schlenk an meiner Dissertation arbeitete.